

SPring8 戦略活用プログラム課題利用報告書

課題番号：2005B0768

課題名：濃厚分散液中での水膨潤性マイクロゲル粒子のパッキング状態

実験責任者：金田 勇

(株)資生堂 マテリアルサイエンス研究センター

使用ビームライン：BL40B2

実験結果：

利用目的および利用成果の概要: (株)資生堂において化粧品増粘剤として開発された水膨潤性マイクロゲル (マイクロアクアボール:MA) の準希薄～濃厚分散液中での膨潤挙動および微細構造、特にゲル網目サイズなどに関する情報を得るために SAXS 測定を行った。化粧品増粘剤に求められる特性として好ましい使用感触が求められる。これまで主にレオロジー特性を詳細に調べ、使用特性との相関を考察してきたが、サブミクロンサイズの微細構造に関する情報はこのような考察の上で必須の情報である。今回高輝度放射光 X 線による小角散乱実験により、マイクロゲル濃度が数%という比較的低濃度 (化粧品に配合される濃度に近い濃度) でのデータが取得できたので、その散乱プロファイル解析し、本マイクロゲルの微細構造について得られた知見を報告する。

材料および方法: MA は(株)資生堂で合成されたサンプルを用いた。重合法および分子特性については既報の文献を参照されたい^{1,2)}。MA を 3mM NaCl 水溶液にマイクロゲル濃度を 2, 3, および 5% となるように調製した分散液を測定に供した。SAXS 測定は内径 2mm の石英キャピラリーにサンプルを充填し、室温で照射時間 5 分で測定を行った。散乱強度は IP でモニターした。散乱プロファイルは溶媒の散乱強度を差し引き円環平均を取り算出した。

結果および考察: MA 分散液 (2, 3, および 5%) の散乱プロファイルを Fig. 1 に示す。散乱強度は濃度依存的に上昇し、且つその形状も濃度により変化が見られた。5%サンプルに顕著であるが、 $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 程度のところに特徴的なピークが見られた。本測定ではマイクロゲル粒子内のネットワーク構造のサイズを見積もることが目的であった。そこで高 q 側の散乱プロファイルをフラクタル次元を取り入れた Debye-Bueche 型関数 (1) にフィッティングすることで高分子の絡み合いに起因する相関長 ξ 算出した³⁾。

$$I(q) = I(0) / (1 + ((D+1)/3)\xi^2 q^2)^{(D/2)} \quad (1)$$

ξ は MA 濃度依存的に低下し、0.3~3nm 程度であった。この結果からマイクロゲル濃度の上昇に伴いマイクロゲル粒子が脱膨潤しながら密に充填していると考えられた。一方中程度の q 領域に見られるピークに着目して Pedersen らのコア-コロナ粒子に対するモデル⁴⁾を適応してフィッティングを試みた。この結果も MA の濃度上昇とともにコア-コロナのサイズが等方的に小さくなっている結果が得られた。カーブフィッティングから求められたコア-コロナのサイズは数 nm ~ 数 10nm 程度であった。Fig. 2 に 5% MA 分散液の SAXS プロファイルと低 q および高 q それぞれのフィッティングカーブを示す。

MA が溶媒で膨潤して充填している状態を FF-TEM 観察した結果、見かけのマイクロゲル粒子径は少なくとも数 10nm~100nm 程度であると考えられた⁵⁾。従って、上述のコロナーコア粒子はマイクロゲル粒子全体を観察しているのではなく、マイクロゲル粒子内に重合時に形成された更に小さな濃度勾配をもつマイクロゲルドメインを観察していると考えられる。また高 q 側の相関長はゲル網目のサイズというよりは緩やかに架橋されたゲル内の比較的運動性の高い高分子鎖の絡み合いの状況を反映していると考えられる。

今後は更に細かく濃度水準を振って再度測定を行うこと。また架橋密度の異なるマイクロゲルに関する測定を行うこと、更に溶媒組成を変化させた際の微細構造についても検討を加えていきたい。

参考文献

- 1) I.Kaneda et al., J. Colloid Interface Sci., 275, 450 (2004)
- 2) I. Kaneda and A. Sogabe, Colloids and Surfaces A, 270-271, 163 (2005)
- 3) M. Shibayama et al., Polymer, 33, 2883 (1992)
- 4) J.Bang et al., J. Chem. Phys., 121, 11489 (2004)
- 5) I. Kaneda et al., 19th ECIS Conference Book of Abstracts (2005)

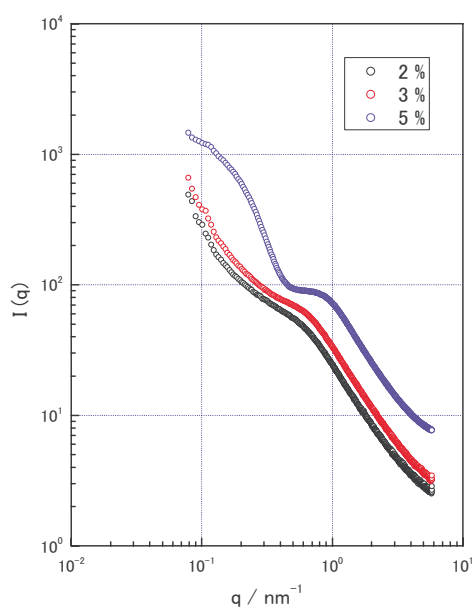


Fig.1 SAXS profiles of MA aq. Suspension in various concentrations

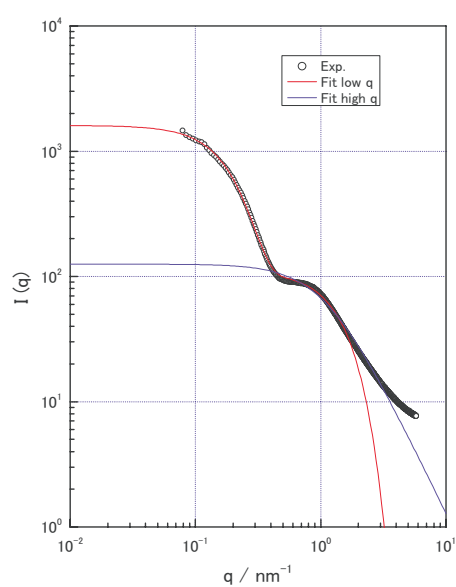


Fig.2 Curve fitting result for 5% MA suspension